

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2000173630  
PUBLICATION DATE : 23-06-00

APPLICATION DATE : 02-12-98  
APPLICATION NUMBER : 10342688

APPLICANT : TOKAI CARBON CO LTD;

INVENTOR : TAKIZAWA YASUHIRO;

INT.CL. : H01M 8/02 B29C 43/10 C01B 31/04 C08K 3/04 C08L101/00 H01M 8/10 //  
B29K103:04

TITLE : MANUFACTURE OF SEPARATOR MEMBER FOR SOLID POLYMER FUEL CELL

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To realize a manufacturing method for a member which is suitable for the separator of a solid polymer fuel cell high in material isotropy, is small especially in electrical resistivity and anisotropy, and is superior in gas impermeability.

SOLUTION: This separator member is manufactured which includes the steps of a kneaded mixture being prepared by mixing 80-95 wt.% flake such as natural graphite powders or expanded graphite powders with 20-5 wt.% thermosetting resin containing not less than 65% nonvolatile matter, the kneaded mixture is granulated, the granulated pellets of 10-1,000  $\mu\text{m}$  diameters are filled in a forming container, the container is decompressed and deaerated, the granulated pellets in the container are isotropically pressure-molded, the molded body is machined to have a prescribed shape and then is thermally cured at a temperature of 150-280°C. Alternatively, the molded body is thermally curbed at a temperature of 150-280°C and then is machined to have the prescribed shape. Preferably, surface-treated flake-like natural graphite powders or expanded graphite powders are used, and the porosity of the granulated pellet is regulated to be not less than 5%.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-173630

(P2000-173630A)

(43) 公開日 平成12年6月23日 (2000.6.23)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード (参考)
H 0 1 M 8/02		H 0 1 M 8/02	B 4 F 2 0 4
B 2 9 C 43/10		B 2 9 C 43/10	4 G 0 4 6
C 0 1 B 31/04	1 0 1	C 0 1 B 31/04	1 0 1 A 4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/04		C 0 8 K 3/04	5 H 0 2 6
C 0 8 L 101/00		C 0 8 L 101/00	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-342688

(22) 出願日 平成10年12月2日 (1998.12.2)

(71) 出願人 000219576

東海カーボン株式会社

東京都港区北青山1丁目2番3号

(72) 発明者 稲田 一郎

東京都港区北青山1丁目2番3号 東海カーボン株式会社内

(72) 発明者 滝沢 泰広

東京都港区北青山1丁目2番3号 東海カーボン株式会社内

(74) 代理人 100071663

弁理士 福田 保夫 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体高分子型燃料電池用セパレータ部材の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 材質性状の等方性が高く、特に電気比抵抗及びその異方性が小さく、またガス不透過性にも優れ、固体高分子型燃料電池のセパレータとして好適な部材の製造方法を提供する。

【解決手段】 鱗片状天然黒鉛粉末または膨張黒鉛粉末80～95重量%に不揮発分65%以上の熱硬化性樹脂20～5重量%の重量比で配合混練し、混練物を造粒し、粒径10～1000 $\mu$ mの造粒ペレットを成形容器に充填して減圧脱気したのち等方加圧成形し、成形体を所定形状に加工した後150～280℃の温度で加熱硬化する、あるいは150～280℃の温度で加熱硬化した後所定形状に加工する。好ましくは表面処理を施した鱗片状天然黒鉛粉末または膨張黒鉛粉末を使用し、また造粒ペレットの気孔率を5%以上に設定する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 鱗片状天然黒鉛粉末または膨張黒鉛粉末80～95重量%に不揮発分65%以上の熱硬化性樹脂を20～5重量%の重量比で配合、混練し、混練物を造粒し、粒径10～1000 $\mu\text{m}$ の造粒ペレットを成形容器に充填して減圧脱気したのち等方加圧成形し、成形体を所定形状に加工した後150～280℃の温度で加熱硬化する、あるいは150～280℃の温度で加熱硬化した後所定形状に加工する、ことを特徴とする固体高分子型燃料電池用セパレータ部材の製造方法。

【請求項2】 鱗片状天然黒鉛粉末または膨張黒鉛粉末が表面処理されたものである請求項1記載の固体高分子型燃料電池用セパレータ部材の製造方法。

【請求項3】 造粒ペレットの気孔率が5%以上である請求項1記載の固体高分子型燃料電池用セパレータ部材の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、固体高分子型燃料電池に用いられる炭素質セパレータ部材の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】固体高分子型燃料電池はパーフルオロカーボンスルホン酸等のイオン交換膜からなる固体高分子の電解質膜と、その両側に設けた2つの電極とそれぞれの電極に水素等の燃料ガスあるいは酸素等の酸化剤ガスを供給するガス供給溝を設けたセパレータなどからなる単セルを積層したスタック、及びその外側に設けた2つの集電体から構成されている。リン酸型燃料電池と類似した構造であるが、電解質部分に高性能の高分子電解質膜を使用している関係で作動温度が80～100℃とリン酸型燃料電池の作動温度180～220℃に比較して著しく低いにも拘わらず高出力の発電が可能である。

【0003】このセパレータには、例えば燃料ガスと酸化剤ガスとを完全に分離した状態で電極に供給するために高度のガス不透過性が要求され、また発電効率を高くするために電池の内部抵抗を小さくすることが必要である。更に、電池反応に伴う発熱を効率よく放散させ、電池内温度分布を均一化するために高い熱伝導性や長期耐久性の確保のために耐蝕性に優れるなどの材質特性が必要とされている。

【0004】このような材質特性が要求されるセパレータとして、例えば特開平4-267062号公報にはセパレータの材質を純銅やステンレス鋼などで構成する例が開示されている。しかしながら、これらの金属系の材質では燃料ガスとして用いる水素ガスと長時間に亘って接触するために、水素脆性による材質劣化が生じ、電池性能が低下する欠点がある。

【0005】また、リン酸型燃料電池ではセパレータに炭素質系の材料、特にガス不透過性に優れているガラス

状カーボン材が使用されている。ガラス状カーボン材はフェノール系樹脂やフラン系樹脂などの熱硬化性樹脂液を成形し加熱硬化後、非酸化性雰囲気中800℃以上の温度で焼成炭化して得られるガラス質の性状を呈する特異な炭素材である。

【0006】しかしながら、ガラス状カーボン材は緻密な組織構造を有し、高いガス不透過性を示す反面、硬度が高く脆性であるため加工性が悪いという欠点がある。更に金属系の材質に比べて熱伝導率が低く電気抵抗も大きいという難点があり、リン酸型燃料電池に比較して高電流密度で運転される固体高分子型燃料電池のセパレータとして使用するには適当でない。

【0007】ガラス状カーボン材に比べて熱伝導率が高く、電気抵抗も低い黒鉛材は、組織中に微細な気孔空隙が多数存在するためにガス不透過性が低く、黒鉛材をそのまま固体高分子型燃料電池のセパレータとして使用することはできない。この気孔空隙に熱硬化性樹脂液を含浸し、加熱硬化して気孔空隙を閉塞することによりガス不透過性にする試みは従来から種々の方法が提案されている。

【0008】例えば、含浸する樹脂を特定するものとして特開昭52-125488号公報には炭素材料にフリーデルクラフツ樹脂を含浸硬化する不浸透性炭素製品の製造方法が、特開昭59-57975号公報には炭素基材にフェノール樹脂とピッチとの相溶物を含浸し、該含浸物を炭化あるいは黒鉛化処理する不浸透性炭素材料の製造法が、また特公平6-31184号公報にはカーボン材にクレゾール樹脂を40～95重量%の割合で含有するクレゾール樹脂とフェノール樹脂の混合樹脂液を含浸硬化する不浸透性カーボン材の製造方法などが提案されている。

【0009】また、含浸硬化条件を特定するものとして特公平5-67595号公報には炭素質素材を含浸槽に入れ、減圧下で液状の熱硬化性樹脂に浸漬し、ついで系内を加圧状態に切り換えて液状樹脂が初期硬化するまで30℃以上の温度で加熱処理する不浸透性炭素材の製造方法が提案されている。

【0010】しかしながら、これらの方法で得られる不浸透性炭素材を固体高分子型燃料電池のセパレータとして用いるには、ガス不透過性、熱伝導性、導電性などの特性をバランスよく付与する点で充分なものではなく、特に黒鉛材には物理的性状、例えば電気抵抗などの特性に異方性が生じ易い難点がある。

【0011】そこで本出願人はガス不透過性、熱伝導性、導電性、耐蝕性などに優れ、これらの性能をバランスよく備え、固体高分子型燃料電池のセパレータなどとして好適な黒鉛部材の製法として、最大粒径125 $\mu\text{m}$ 以下の炭素質粉末に結合材を加えて加熱混練後CIP成形し、次いで焼成、黒鉛化して得られた平均気孔径10 $\mu\text{m}$ 以下、気孔率20%以下の等方性黒鉛材に熱硬化性

樹脂液を含浸、硬化処理する固体高分子型燃料電池用黒鉛部材の製造方法（特開平8-22241号公報）を開発提案した。しかしながら、焼成、黒鉛化という工程を経る関係で製造に長期間を要し、コスト低減が困難であった。

#### 【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、上記特開平8-22241号公報の技術を基に更に研究を進めた結果、導電性に優れた天然黒鉛または膨張黒鉛の粉末に熱硬化性樹脂を混合し、造粒したペレットを等方加圧成形することにより特性の方向性が少なく、特に電気抵抗の異方性が小さく、また強度やガス不透過性が高く、固体高分子型燃料電池用のセパレータ部材として好適な性能を付与できることを見出した。

【0013】本発明は上記の知見に基づいて開発されたものであり、その目的は材質性状の等方性が高く、特に電気抵抗の異方性を改善し、また材質強度及びガス不透過性に優れた固体高分子型燃料電池用のセパレータ部材の製造方法を提供することにある。

#### 【0014】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するための本発明による固体高分子型燃料電池用セパレータ部材の製造方法は、鱗片状天然黒鉛粉末または膨張黒鉛粉末80～95重量%に不揮発分65%以上の熱硬化性樹脂を20～5重量%の重量比で配合、混練し、混練物を造粒し、粒径10～1000 $\mu$ mの造粒ペレットを成形容器に充填して減圧脱気したのち等方加圧成形し、成形体を所定形状に加工した後150～280℃の温度で加熱硬化する、あるいは150～280℃の温度で加熱硬化した後所定形状に加工する、ことを構成上の特徴とする。

#### 【0015】

【発明の実施の形態】本発明は、人造黒鉛に比べて黒鉛の結晶化度が高く、導電性に優れている鱗片状天然黒鉛粉末または膨張黒鉛粉末（以下「天然黒鉛粉末など」ということもある）を原料として用い、これらの天然黒鉛粉末などを熱硬化性樹脂を結合材として一体化するものである。固体高分子型燃料電池用セパレータは、通常、厚さ1～3mm程度の板状体に加工され、その表裏両面には燃料ガスあるいは酸化剤ガスを供給するための、通常、深さ0.5～1mmのガス溝が形成されている。したがって、天然黒鉛粉末などの粒径が大きいと、これらの加工時に黒鉛粒子の脱落などが起こって、気孔空隙が形成されてガス不透過性が低下し、また電池内が汚染され電池性能が損なわれることともなる。そのため、天然黒鉛粉末などは平均粒子径が50 $\mu$ m以下、最大粒子径が100 $\mu$ m以下の粒子性状のものが好ましく用いられる。

【0016】鱗片状天然黒鉛粉末や膨張黒鉛粉末は黒鉛の結晶化度が進んでいるために表面が不活性であり、熱

硬化性樹脂との接着性が低く、材質強度やガス不透過性の確保が困難となる場合がある。そのため、これら天然黒鉛粉末などは表面処理して改質することが好ましい。表面処理はオゾン酸化処理あるいは塩素酸、過硫酸、硝酸などの酸化剤による湿式酸化処理により行われるが、大気中で機械的に粉碎処理する方法が簡便であり迅速に処理できるので好ましく、例えばボールミル、粉碎機、ジェットミル、擂潰機などの適宜な手段が用いられる。

【0017】天然黒鉛粉末などと熱硬化性樹脂は、天然黒鉛粉末など80～95重量%、熱硬化性樹脂20～5重量%の重量比で配合、混練する。配合する熱硬化性樹脂の重量比が高い場合には成形性が向上し、ガス不透過性も高くなるが、電気抵抗が増大し、逆に、天然黒鉛粉末などの重量比が高い場合には電気抵抗が低下して導電性は向上するが、成形性が低下してガス不透過性及び強度の低下を招くこととなる。したがって、ガス不透過性及び強度と電気抵抗とをバランスよく付与するために上記の重量比に設定される。

【0018】天然黒鉛粉末などの結合材として機能する熱硬化性樹脂は不揮発分65%以上のものが用いられる。不揮発分が65%未満の場合には結合材としての機能が十分に発揮されず、黒鉛粉末との密着性が阻害されて材質強度の低下を招くばかりではなく電気抵抗の増大をもたらすこととなる。なお、不揮発分とは一定量の樹脂サンプルを丸底フラスコに採り135℃で1時間熱処理後の重量残留率として測定される値である。

【0019】使用される熱硬化性樹脂としては、固体高分子型燃料電池の発電稼働時の温度である80～120℃に耐える耐熱性、及びpH2～3程度のスルホン酸や硫酸酸性に耐え得る耐酸性があれば特に制限はなく、例えばフェノール樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂などの樹脂が用いられる。これらの熱硬化性樹脂は液状（初期縮合物）やアルコールなどの揮発性の有機溶媒に溶解した溶液として、天然黒鉛粉末などに所定の重量比で配合し、混練される。

【0020】混練物はビン型造粒機、回転ドラム型造粒機など適宜な造粒機により造粒してペレット化する。混練により天然黒鉛粉末などの表面は非導電性の熱硬化性樹脂により覆われた状態で混練物が形成されるが、造粒時に混練物が解砕されて黒鉛面が露出した造粒ペレットとなり、導電性が向上するとともに混練時における天然黒鉛粉末などの方向性、すなわち電気抵抗などの材質性状の異方性の是正を図ることができる。なお造粒時には水やポリビニルアルコールなどの適宜な媒剤を造粒助剤として添加することもできる。

【0021】造粒されたペレットはラバープレスなどのCIP成形容器に充填されるが、この際、成形容器内に均等に充填するために粒径10～1000 $\mu$ mの造粒ペレットが用いられ、また成形容器内を適宜に減圧して造粒ペレットから揮発性成分を充分に脱気する。このよう

に混練物を造粒したペレットを成形容器内に充填することにより、鱗片状天然黒鉛粉末や膨張黒鉛粉末の配向性を抑制することができ、また揮発性成分の脱ガスも容易となる。更に、造粒ペレットの気孔率が5%以上であれば脱ガスを一層容易に行うことができるので好ましい。

【0022】CIP成形容器内に充填された造粒ペレットは、ラバープレスにより例えば1~7トン/cm<sup>2</sup>の圧力で等方加圧成形し、成形体にされる。得られた成形体は所定形状、例えば板状に加工して平面加工及び溝加工を施した後150~280℃の温度で熱硬化性樹脂成分を加熱硬化する方法、あるいは150~280℃の温度で熱硬化性樹脂成分を加熱硬化した後板状などに加工して平面加工及び溝加工を施す方法、により固体高分子型燃料電池用セパレータ部材が製造される。

【0023】このようにして材質性状の等方性が高く、また材質強度及びガス不透過性に優れたセパレータ部材を製造することができる。特に、電気抵抗の異方性が大きい場合、例えば板状成形体の面方向(X-Y方向)と厚さ方向(Z方向)の電気比抵抗の相違が大きい場合には内部における電流の流れが不均一となるために電池の内部抵抗の増大を招くこととなり、発電効率が低下する欠点があるが、本発明の方法により製造された固体高分子型燃料電池用セパレータ部材によれば、このような欠点を効果的に排除することが可能となる。

【0024】

【実施例】以下、本発明の実施例を比較例と対比して説明する。

【0025】実施例1~3、比較例1~4

膨張黒鉛粉末に、不揮発分67%のフェノール樹脂をメタノールに溶解した樹脂溶液(樹脂濃度:50重量%)

を異なる重量比で配合し、加圧ニーダーにより0.2kg/cm<sup>2</sup>の加圧下に充分に混練した。混練物をピン型造粒機を用いて水を添加しながら造粒し、混練物のフィード量、造粒機シャフトの回転数、水量などを調節して粒径の異なる造粒ペレットを作製した。これらの造粒ペレットを室温で真空乾燥してメタノールや水などの揮発性成分を揮散除去したのち、篩い分けして粒径範囲及び気孔率の異なる造粒ペレットを分取して成形容器であるゴム型に充填し、100g/cm<sup>2</sup>の圧力を加えながら50torrの減圧下に脱気処理を行った。次いで、2ton/cm<sup>2</sup>の成形圧でCIP成形して150×150×50mmの成形体を作製し、大気中180℃の温度で加熱硬化した。この成形体を切断加工して厚さ2.6mmに仕上げ、更に両面に溝加工を行って幅1mm、深さ0.5mmの溝を50本形成した。このようにして、膨張黒鉛粉末と硬化樹脂とが複合一体化した固体高分子型燃料電池用セパレータ部材を製造した。

【0026】実施例4

膨張黒鉛粉末を大気中で粉碎して表面処理を施したほかは全て実施例2と同じ方法によりセパレータ部材を製造した。

【0027】比較例5

混練物を造粒することなく、そのまま用いたほかは全て実施例2と同じ方法によりセパレータ部材を製造した。

【0028】このようにして製造した固体高分子型燃料電池用セパレータ部材の製造条件を対比して表1に示した。

【0029】

【表1】

	膨張黒鉛 粉末 (重量%)	フェノール 樹脂 (重量%)	ペレット		成形体の 外観観察
			粒径範囲 (μm)	気孔率 (%)	
実施例1	80	20	150~1000	7	良
実施例2	90	10	150~1000	10	良
実施例3	95	5	50~500	15	良
実施例4	90	10	150~1000	10	良
比較例1	70	30	150~1000	8	良
比較例2	97	3	150~1000	10	良
比較例3	90	10	44以下	10	変形有り
比較例4	90	10	150~1000	3	良
比較例5	90	10	—	—	変形有り

【0030】次に、これらのセパレータ部材について下記の方法により特性を測定して、その結果を表2に示した。

① 電気比抵抗(Ωcm); JIS R7202により測定。

② 曲げ強度(kgf/cm<sup>2</sup>); JIS K6911により測

定。

③ ガス透過量 ( $\text{cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{min}$ ) : 窒素ガスにより  $1 \text{ Kg}/\text{cm}^2$  の圧力をかけた際の窒素ガスの透過量を測定。

④ 腐食電流 ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) : 温度  $30^\circ\text{C}$ 、濃度  $0.03$  重量%のベンゼンスルホン酸水溶液中で  $1.2 \text{ V/RHE}$

(塩化銀電極使用) の定電位腐食試験における  $140$  時間後の腐食電流を測定。

【0031】

【表2】

	電気比抵抗 ( $\Omega\text{cm}$ )			曲げ強度 $\text{Kgf}/\text{cm}^2$	ガス透過量 $\text{cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{min}$	腐食電流 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
	面方向 (X-Y)	厚方向 (Z)	異方比 (Z/X-Y)			
実施例 1	0.0100	0.0130	1.3	480	$10^{-6}$ 以下	0.8
実施例 2	0.0040	0.0048	1.2	450	$10^{-6}$ 以下	0.9
実施例 3	0.0020	0.0026	1.3	400	$10^{-6}$ 以下	0.9
実施例 4	0.0045	0.0060	1.3	470	$10^{-6}$ 以下	0.8
比較例 1	0.0250	0.0320	1.3	480	$10^{-6}$ 以下	0.9
比較例 2	0.0018	0.0029	1.5	200	$3 \times 10^{-3}$	1.5
比較例 3	0.0080	0.0100	1.3	400	$2 \times 10^{-2}$	1.4
比較例 4	0.0100	0.0130	1.3	400	$3 \times 10^{-4}$	1.4
比較例 5	0.0060	0.0150	2.5	410	$5 \times 10^{-2}$	1.2

【0032】表1、2の結果から、本発明で特定した製造条件にしたがって製造した実施例のセパレータ部材は、比較例のセパレータ部材に比べて電気比抵抗が低位にあり異方比も小さいことが認められ、また曲げ強度およびガス透過性も低く、更に腐食電流も小さいので、固体高分子型燃料電池用セパレータ部材として優れた性能を有していることが判る。また、混練物の造粒を行わない比較例5では電気比抵抗の異方比が高く、ガス透過量

も多くなることが認められる。

【0033】

【発明の効果】以上のとおり、本発明によれば、鱗片状天然黒鉛粉末または膨張黒鉛粉末に、所定の割合で熱硬化性樹脂を配合、混練し、混練物を造粒してペレットの粒径範囲、成形条件などを特定することにより、優れた性能を備える固体高分子型燃料電池用セパレータ部材を製造することが可能となる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl. 7

識別記号

F. I

(参考)

H 01 M 8/10

H 01 M 8/10

// B 2 9 K 103:04

Fターム(参考) 4F204 AA36 AA37 AB18 AB26 AB27

AB28 AC01 AC04 AG20 AH33

AR06 FA01 FB01 FE19 FF01

FF06 FN12

4G046 EA03 EA05 EB02 EC02 EC05

EC06

4J002 AA021 DA026 GQ00 HA09

5H026 AA06 BB00 BB01 BB02 BB08

EE06 EE18 HH01 HH04 HH05

HH08